

32



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 102 11 447 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 27/198**  
C 07 D 307/60

⑳ Aktenzeichen: 102 11 447.1  
㉔ Anmeldetag: 15. 3. 2002  
㉕ Offenlegungstag: 2. 10. 2003

**DE 102 11 447 A 1**

<p>⑦① <b>Anmelder:</b> BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE</p>	<p>⑦② <b>Erfinder:</b> Weiguny, Jens, Dr., 67251 Freinsheim, DE; Storck, Sebastian, Dr., 68165 Mannheim, DE; Duda, Mark, Dr., 67071 Ludwigshafen, DE; Dobner, Cornelia, 67227 Frankenthal, DE</p>
--	---

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

⑤④ **Katalysator und Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid**

⑤⑦ Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse, enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff, umfasst und eine im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur mit einem äußeren Durchmesser  $d_1$  und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  aufweist, bei dem die hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (I)

$$d_p \leq \alpha - \beta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)} \quad (I),$$

in der der Parameter  $\alpha$  2,0 und der Parameter  $\beta$  0,3 beträgt, aufweisen sowie ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid an diesem Katalysator.

**DE 102 11 447 A 1**

- [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft einen Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und eine im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur mit einem äußeren Durchmesser  $d_1$  und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  aufweist.
- [0002] Ferner betrifft die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators.
- [0003] Maleinsäureanhydrid ist ein wichtiges Zwischenprodukt bei der Synthese von  $\gamma$ -Butyrolacton, Tetrahydrofuran und 1,4-Butandiol, welche ihrerseits als Lösungsmittel eingesetzt werden oder beispielsweise zu Polymeren, wie Polytetrahydrofuran oder Polyvinylpyrrolidon weiterverarbeitet werden.
- [0004] Zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen werden im Allgemeinen tablettenförmige Katalysatoren, d. h. sogenannte Vollzylinder, eingesetzt, welche Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden. Derartige Katalysatoren sind beispielsweise in US 5,275,996 oder US 5,641,722 beschrieben.
- [0005] In T. P. Wellauer et al., Chem. Eng. Sci., Vol. 41, No. 4, 1986, Seite 765 bis 772 wurde bei der Untersuchung der Partialoxidation von n-Butan zu Maleinsäureanhydrid an Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren erkannt, dass gegenüber den üblicherweise industriell eingesetzten 3 mm  $\times$  3 mm Tabletten (Durchmesser  $\times$  Höhe) sogenannte Ringe mit der Geometrie 8 mm  $\times$  5 mm  $\times$  5 mm (äußerer Durchmesser  $\times$  Höhe  $\times$  Durchmesser des inneren Lochs) einen etwa um 65% höheren Wärmestrahlung aus dem Katalysatorbett, bezogen auf eine Volumeneinheit, besitzen. Nach den beschriebenen Simulationen kann auch die Ausbeute an Maleinsäureanhydrid durch Einsatz der 8 mm  $\times$  5 mm  $\times$  5 mm Ringe ("Hohlzylinder") gegenüber 2,5 mm  $\times$  2,5 mm Tabletten ("Vollzylinder") um 5 bis 7% erhöht werden.
- [0006] In einer Reihe von Veröffentlichungen zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen ist der Einsatz von Phosphor, Vanadium und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren mit ringförmiger (hohlzylinderförmiger) Struktur vorgeschrieben. So sind in US 4,713,464 Ringe der Geometrie 5 mm  $\times$  4 mm  $\times$  2 mm, in WO 93/01155 Ringe der Geometrie 8 mm  $\times$  8 mm  $\times$  4 mm, in US 4,795,818 Ringe der Geometrie 6,35 mm  $\times$  3,18 mm  $\times$  3,18 mm und in US 5,296,436 Ringe der Geometrie 4,763 mm  $\times$  4,763 mm  $\times$  1,588 mm offenbart.
- [0007] In US 4,283,307 wird eine Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Katalysatorstruktur in Form eines Hohlzylinders beschrieben, deren äußerer Durchmesser 3,969 bis 4,762 mm, deren Höhe 3,969 bis 4,762 mm und deren innerer Durchmesser 0,888 bis 7,925 mm beträgt. Der Durchmesser des inneren Lochs des Hohlzylinders beträgt üblicherweise 30 bis 50% des äußeren Durchmessers, wobei Höhe und äußerer Durchmesser bevorzugt gleich sind. In den Beispielen ist eine Hohlzylinderstruktur mit der Geometrie 3,969 mm  $\times$  3,969 mm  $\times$  1,587 mm offenbart. Gegenüber 3,969 mm  $\times$  3,969 mm Tabletten mit identischer Aktivkomponente wurde bei Einsatz der Hohlzylinder eine Ausbeuteerhöhung an Maleinsäureanhydrid von bis zu 24 rel.-% erhalten.
- [0008] US 5,168,090 offenbart eine Katalysatorstruktur für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen, welche mindestens einen geordneten Hohlraum in der äußeren Oberfläche umfaßt, ein geometrisches Volumen  $V_{\text{geo}}$  von 30 bis 67% von dem theoretischen Volumen  $V_{\text{overall}}$ , das die hohlraumfreie, massive Struktur mit gleichem Außendurchmesser und gleicher Höhe aufweisen würde und ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{\text{geo}}$  zum geometrischen Volumen  $V_{\text{geo}}$  von mindestens 20 cm<sup>-1</sup> aufweist. Die als Vergleichsbeispiel genannten Hohlzylinder besitzen eine Höhe von 4,76, 4,29 sowie 4,14 mm, einen äußeren Durchmesser von jeweils 4,76 mm, einen inneren Durchmesser von jeweils 1,58 mm und eine Seitendruckfestigkeit von 35,6 N.
- [0009] WO 01/68245 lehrt den Einsatz von Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltenden Katalysatoren mit im Wesentlichen hohlzylinderförmiger Struktur, bei denen das Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  höchstens 1,5 und das Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{\text{geo}}$  zum geometrischen Volumen  $V_{\text{geo}}$  mindestens 2 mm<sup>-1</sup> beträgt.
- [0010] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, einen Katalysator zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation von Kohlenwasserstoffen zu finden, welcher leicht herstellbar ist, einen geringen Druckverlust bei ausreichend hoher mechanischer Stabilität besitzt und gegenüber den Katalysatoren nach dem Stand der Technik eine hohe Aktivität besitzt und einen hohen Umsatz, eine hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute sowie eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators und somit eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute bei gleichzeitig niedriger Salzbadtemperatur ermöglicht. Bevorzugt sollte der Katalysator bei einer Salzbadtemperatur von  $\leq 405^\circ\text{C}$  eine Ausbeute von  $\geq 57\%$  ermöglichen.
- [0011] Demgemäß wurde ein Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und eine im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur mit einem äußeren Durchmesser  $d_1$  und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  aufweist, gefunden, der dadurch gekennzeichnet ist, dass die hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (I)

$$d_p \leq \alpha - \beta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(\text{mL} \cdot \text{mm})} \quad (\text{I}),$$

in der der Parameter  $\alpha$  2,0 und der Parameter  $\beta$  0,3 beträgt, aufweisen.

[0012] Unter einer im Wesentlichen hohlzylinderförmigen Struktur ist eine Struktur zu verstehen, welche im Wesentlichen einen Zylinder mit einer zwischen den beiden Deckflächen hindurchgehenden Öffnung umfaßt. Der Zylinder ist

charakterisiert durch zwei im Wesentlichen parallele Deckelflächen und einer Mantelfläche, wobei der Querschnitt des Zylinders, d. h. parallel zu den Deckelflächen, im Wesentlichen von kreisförmiger Struktur ist. Der Querschnitt der hindurchgehenden Öffnung, d. h. parallel zu den Deckelflächen des Zylinders, ist im Wesentlichen ebenfalls von kreisförmiger Struktur. Bevorzugt befindet sich die hindurchgehende Öffnung mittig zu den Deckelflächen, wobei andere räumliche Anordnungen damit nicht ausgeschlossen sind.

[0013] Der Begriff "im Wesentlichen" weist darauf hin, dass Abweichungen von der Idealgeometrie, wie beispielsweise leichte Deformationen der kreisförmigen Struktur, nicht planparallel ausgerichtete Deckelflächen, abgeplatze Ecken und Kanten, Oberflächenrauigkeit oder Einkerbungen in der Mantelfläche, den Deckelflächen oder der Innenfläche der hindurchgehenden Bohrung beim erfindungsgemäßen Katalysator mit umfaßt sind. Im Rahmen der Genauigkeit der Tablettierkunst sind kreisförmige Deckelflächen, ein kreisförmiger Querschnitt der hindurchgehenden Bohrung, parallel ausgerichtete Deckelflächen und makroskopisch glatte Oberflächen bevorzugt.

[0014] Die im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur kann beschrieben werden durch einen äußeren Durchmesser  $d_1$ , einer Höhe  $h$  als Abstand der beiden Deckelflächen und einem Durchmesser des inneren Lochs (hindurchgehende Öffnung)  $d_2$ . Bei den drei genannten Größen sind jeweils die gemittelten Werte des Hohlzylinders zu verstehen. Dies gilt insbesondere bei Abweichungen von der Idealgeometrie.

[0015] Die hohlzylinderförmigen Partikel des erfindungsgemäßen Katalysators weisen eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (I)

$$d_p \leq \alpha - \beta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)} \quad (I),$$

auf, in der der Parameter  $\alpha$  2,0 und der Parameter  $\beta$  0,3 beträgt,  $d_1$  für den äußeren Durchmesser und  $d_2$  für den Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung steht und  $(d_1 - d_2)/2$  der Wandstärke der Hohlzylinder entspricht.

[0016] Unter dem Begriff "geometrische Dichte" ist der Quotient der Masse des Hohlzylinders zum geometrischen Volumen des Hohlzylinders zu verstehen. Das geometrische Volumen ergibt sich aus den äußeren, makroskopischen Abmessungen der Hohlzylinder unter Berücksichtigung des äußeren Durchmessers, der Höhe und des Durchmessers des inneren Lochs gemäß der Formel

$$V_{geo} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{4} \pi h$$

[0017] Bei entsprechender Wandstärke der hohlzylinderförmigen Katalysatoren ergibt sich aus Formel (I) der im Sinne des erfindungsgemäßen Katalysators entsprechende Maximalwert der geometrischen Dichte  $d_p$ . Mit steigender Wandstärke sinkt der Maximalwert der geometrischen Dichte  $d_p$  und umgekehrt. So ergeben sich aus Formel (I) für die unten genannten Wandstärken folgende Werte für die geometrische Dichte  $d_p$ :

Wandstärke $(d_1 - d_2) / 2$	geometrische Dichte $d_p$
1,0 mm	$\leq 1,70 \text{ g/mL}$
1,5 mm	$\geq 1,55 \text{ g/mL}$
2,0 mm	$\leq 1,40 \text{ g/mL}$

[0018] Die hohlzylinderförmigen Partikel des erfindungsgemäßen Katalysators weisen bevorzugt eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (I) auf, in der der Parameter  $\alpha$  1,99, bevorzugt 1,98 und besonders bevorzugt 1,97 beträgt.

[0019] Die geometrische Dichte  $d_p$  der bevorzugten Katalysatoren erfüllt zudem die Formel (II)

$$d_p \geq \gamma - \delta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)} \quad (II),$$

in der der Parameter  $\gamma$  1,3 und der Parameter  $\delta$  0,3 beträgt. Bevorzugt beträgt der Parameter  $\gamma$  1,5, besonders bevorzugt 1,7 und ganz besonders bevorzugt 1,8.

[0020] Der erfindungsgemäße Katalysator ergibt in Gegenwart von 3,2 Gew.-% Graphit als inneren Standard unter Anwendung von CuK- $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ ) bevorzugt ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm, das im  $2\theta$ -Bereich ein Peakhöhenverhältnis des von der Pyrophosphatphase stammenden Peaks bei  $28,5^\circ$  zu dem vom Graphit stammenden Peak bei  $26,6^\circ$  von  $\geq 0,05$ , besonders bevorzugt von  $\geq 0,1$  und ganz besonders bevorzugt von  $\geq 0,2$  aufweist.

[0021] Das Röntgenbeugungsdiagramm gibt die Intensität der gebeugten Röntgenstrahlung (in counts per second = cps) als Funktion des zweifachen Beugungswinkels  $2\theta$  wieder. Die Aufnahme des Pulver-Röntgenbeugungsdiagramms erfolgt mit einem sogenannten Pulverdiffraktometer mit variabler Apertur- und Streustrahlblende, wobei in Reflexion gemessen wird. Die jeweilige Peakhöhe ergibt sich aus der Differenz zwischen der maximalen Intensität des jeweiligen Signals und dem ermittelten Untergrund. Eine genaue Methodenbeschreibung befindet sich in den Beispielen unter "Röntgendiffraktometrische Analyse der Katalysatoren".

[0022] Der erfindungsgemäße Katalysator weist bevorzugt ein Verhältnis von der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 auf. Besonders bevorzugt beträgt der Quotient  $h/d_2$  0,5 bis 1,5 und ganz besonders bevorzugt 0,9 bis 1,5.

[0023] Als weitere charakteristische Eigenschaft weist der erfindungsgemäße Katalysator bevorzugt ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  auf. Unter der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  ist die rechnerische Oberfläche aller Außenflächen des Hohlzylinders, inklusive der inneren Mantelfläche der hindurchgehenden Öffnung unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  zu verstehen. Unter

dem geometrischen Volumen  $V_{\text{geo}}$  ist das rechnerische Volumen des Hohlzylinders unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  zu verstehen. Bei der Berechnung beider Größen bleiben somit Poren ebenso unberücksichtigt wie etwa Einkerbungen oder Rauigkeiten der Außenflächen. Besonders bevorzugt beträgt der Quotient  $\Lambda_{\text{geo}}/V_{\text{geo}}$  2 bis  $3 \text{ mm}^{-1}$  und ganz besonders bevorzugt 2 bis  $2,5 \text{ mm}^{-1}$ .

- 5 **[0024]** In einer weiter bevorzugten Ausführungsform ist der erfindungsgemäße Katalysator zusätzlich charakterisiert durch das Verhältnis des geometrischen Volumens  $V_{\text{geo}}$  der hohlzylinderförmigen Struktur zum theoretischen Volumen  $V_{\text{overall}}$  eines entsprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem äußeren Durchmesser  $d_1$ , welches höchstens 0,85 beträgt. Das theoretische Volumen  $V_{\text{overall}}$  eines entsprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem äußeren Durchmesser  $d_1$  ist dabei ebenfalls rechnerisch unter Zugrundelegung der oben genannten Größen  $d_1$  und  $h$  zu ermitteln. Besonders bevorzugt beträgt der Quotient  $V_{\text{geo}}/V_{\text{overall}}$  0,3 bis 0,85, ganz besonders bevorzugt 0,6 bis 0,85, insbesondere 0,7 bis 0,85.

- 10 **[0025]** Der äußere Durchmesser  $d_1$  des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt 3 bis 10 mm, besonders bevorzugt 4 bis 8 mm, ganz besonders bevorzugt 4,5 bis 6 mm. Die Höhe  $h$  beträgt bevorzugt 1 bis 10 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3,5 mm. Der Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  beträgt bevorzugt 1 bis 8 mm, besonders bevorzugt 2 bis 6 mm, ganz besonders bevorzugt 2 bis 3 mm.

- 15 **[0026]** Die Wandstärke des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt bevorzugt 0,9 bis 2,0 mm, besonders bevorzugt 0,9 bis 1,5 mm und ganz besonders bevorzugt 0,9 bis 1,4 mm.

- [0027]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren umfassen als katalytisch aktive Masse eine sauerstoffhaltige Vanadium-Phosphor-Verbindung oder Gemische solcher Verbindungen. Geeignete Aktivmassen sind beispielsweise in den Patentschriften US 5,275,996, US 5,641,722, US 5,137,860, US 5,095,125 oder US 4,933,312 beschrieben.

- 20 **[0028]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können des weiteren sogenannte Promotoren enthalten. Als geeignete Promotoren sind die Elemente der 1. bis 15. Gruppe des Periodensystems sowie deren Verbindungen genannt. Geeignete Promotoren sind beispielsweise in den Offenlegungsschriften WO 97/12674 und WO 95/26817 sowie in den Patenten US 5,137,860, US 5,296,436, US 5,158,923 und US 4,795,818 beschrieben. Bevorzugt werden als Promotoren Verbindungen der Elemente Kobalt, Molybdän, Eisen, Zink, Hafnium, Zirkon, Lithium, Titan, Chrom, Mangan, Nickel, Kupfer, Bor, Silicium, Antimon, Zinn, Niob und Wismut, besonders bevorzugt Molybdän, Eisen, Zink, Antimon, Wismut, Lithium. Die promotierten erfindungsgemäßen Katalysatoren können einen oder mehrere Promotoren enthalten. Der Gehalt an Promotoren beträgt in Summe im fertigen Katalysator im Allgemeinen nicht mehr als etwa 5 Gew.-%, jeweils als Oxid gerechnet. Bevorzugt enthält der erfindungsgemäße Katalysator keine Promotoren.

- 30 **[0029]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können auch sogenannte Hilfsmittel, wie etwa Tablettierhilfsmittel oder Porenbildner enthalten.

- [0030]** Tablettierhilfsmittel werden im Allgemeinen zugesetzt, wenn die Formgebung der erfindungsgemäßen Katalysatoren über eine Tablettierung erfolgt. Tablettierhilfsmittel sind in der Regel katalytisch inert und verbessern die Tablettiereigenschaften des sogenannten Precursorpulvers, einer Zwischenstufe in der Katalysatorherstellung, beispielsweise durch Erhöhung der Gleit- und Rieselfähigkeit. Als geeignetes und bevorzugtes Tablettierhilfsmittel sei Graphit genannt. Die zugesetzten Tablettierhilfsmittel verbleiben in der Regel im aktivierten Katalysator. Typischerweise liegt der Gehalt an Tablettierhilfsmittel im fertigen Katalysator bei etwa 2 bis 6 Gew.-%.

- 40 **[0031]** Porenbildner sind Stoffe, welche zur gezielten Einstellung der Porenstruktur im Makroporenbereich eingesetzt werden. Sie können prinzipiell unabhängig vom Formgebungsverfahren eingesetzt werden. In der Regel handelt es sich um Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und/oder Stickstoff enthaltende Verbindungen, welche vor der Formgebung des Katalysators zugesetzt werden und bei der anschließenden Aktivierung des Katalysators unter Sublimation, Zersetzung und/oder Verdampfung zum überwiegenden Teil wieder entfernt werden. Der fertige Katalysator kann dennoch Rückstände oder Zersetzungsprodukte des Porenbildners enthalten.

- 45 **[0032]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können die Vanadium, Phosphor und Sauerstoff enthaltende Aktivmasse beispielsweise in reiner, unverdünnter Form als sogenannter "Vollkatalysator" oder verdünnt mit einem bevorzugt oxidischen Trägermaterial als sogenannter "Mischkatalysator" enthalten. Als geeignete Trägermaterialien für die Mischkatalysatoren seien beispielsweise Aluminiumoxid, Siliciumdioxid, Alumosilikate, Zirkondioxid, Titandioxid oder Gemische davon genannt. Bevorzugt sind sogenannte Vollkatalysatoren.

- 50 **[0033]** Die erfindungsgemäßen Katalysatoren können beispielsweise wie in US 5,275,996 und US 5,641,722 oder WO 97/12674 beschrieben hergestellt werden, wobei selbstverständlich die Formgebung in die erfindungsgemäße hohlzylinderförmige Struktur erfolgt. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung.

- [0034]** Die wesentlichen Schritte der bevorzugten Katalysatorherstellung unter Bildung eines sogenannten Precursorpulvers, Formgebung und anschließende Kalzinierung sind im Folgenden erläutert.

- 55 (a) Umsetzung einer fünfwertigen Vanadiumverbindung (z. B.  $V_2O_5$ ) mit einem organischen, reduzierenden Lösungsmittel (z. B. Alkohol, wie etwa Isobutanol) in Gegenwart einer fünfwertigen Phosphorverbindung (z. B. Ortho- und/oder Pyrophosphorsäure) unter Erwärmen. Gegebenenfalls kann diese Stufe in Gegenwart eines dispergierten, pulverförmigen Trägermaterials durchgeführt werden. Bevorzugt ist die Umsetzung ohne Zusatz von Trägermaterial.

- 60 (b) Isolierung des gebildeten Vanadium-, Phosphor-, Sauerstoff enthaltenden Katalysatorprecursors ("VPO-Precursor"), z. B. durch Filtration oder Eindampfung.

- (c) Trocknung des VPO-Precursors und bevorzugt beginnende Präformierung durch Temperung bei einer Temperatur von 250 bis  $350^\circ\text{C}$ . Dem getrockneten und bevorzugt getemperten VPO-Precursor-Pulver kann nun gegebenenfalls pulverförmiges Trägermaterial und/oder ein sogenannter Porenbildner, wie beispielsweise Stearinsäure, Cellulose oder Paraffine untermischt werden. Bevorzugt ist die Weiterverarbeitung ohne Zusatz eines Trägermaterials sowie ohne Zusatz eines Porenbildners.

- 65 (d) Formgebung durch Überführung in die erfindungsgemäße, im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur. Die Formgebung erfolgt bevorzugt durch Tablettierung, vorteilhafterweise unter vorheriger Untermischung eines so-

nannten Gleitmittels, wie etwa Graphit.

(e) Präformierung des geformten VPO-Precursors durch Erhitzen in einer Atmosphäre, welche Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf enthält. Durch geeignete, an das jeweilige Katalysatorsystem angepasste Kombination von Temperaturen, Behandlungsdauern und Gasatmosphären kann die mechanische und katalytische Eigenschaft des Katalysators beeinflußt werden.

5

[0035] Um die gewünschte geometrische Dichte  $d_p$  der kalzinierten, hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel einzustellen, ist es im Rahmen der Erfindung wesentlich, bereits bei der Tablettierung in Schritt (d) einen geformten VPO-Precursor mit darauf abgestimmter geometrische Dichte herzustellen. Der maßgebende Parameter ist hierbei die Presskraft bei der Tablettierung, welche letztendlich die Verdichtung des VPO-Precursors bewirkt. In der Praxis hat es sich bewährt, die sogenannte Seitendruckfestigkeit der geformten VPO-Precursor durch Wahl der entsprechenden Presskraft gezielt einzustellen und stichprobenartig zu überprüfen. Unter der Seitendruckfestigkeit ist jene Kraft zu verstehen, bei der der hohlzylinderförmige Katalysatorformkörper, welcher sich zwischen zwei planparallelen Platten befindet, bricht, wobei die beiden planparallelen Deckelflächen des Hohlzylinders hierbei im rechten Winkel zu den planparallelen Platten stehen. Durch die experimentell zu bestimmende Korrelation zwischen der Seitendruckfestigkeit der geformten VPO-Precursor und der nach der Kalzinierung erzielten geometrischen Dichte  $d_p$  kann somit über die Durchführung der Tablettierung die gewünschte geometrische Dichte  $d_p$  gezielt eingestellt werden.

10

15

[0036] Als weniger bevorzugte Alternative zur Tablettierung sei beispielsweise die Extrusion genannt. Bei dieser Variante teigt man beispielsweise den in (b) erhaltenen VPO-Precursor an, um eine extrusionsfähige Masse zu erhalten. Diese kann dann in die erfindungsgemäße hohlzylinderförmige Struktur extrudiert werden. Nach der Trocknung kann nun die Präformierung analog (e) erfolgen. Es ist auch möglich, zuerst das Pulver wie unter (a) bis (c) und (e) beschrieben zu behandeln und erst anschließend das präformierte Pulver anzuteigen und zu extrudieren. Nach der Extrusion werden die Formkörper getrocknet beziehungsweise erneut getempert.

20

[0037] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung des Katalysators wird Vanadiumpentoxidpulver, Isobutanol und 100 bis 110 Gew.-%ige, bevorzugt 102 bis 110 Gew.-%ige Phosphorsäure zusammengefügt. Das Zusammenfügen der Vanadiumpentoxid enthaltenden Komponente und der Phosphorsäure enthaltenden Komponente erfolgt besonders bevorzugt bei einer Temperatur von 50 bis 110°C. Anschließend erhitzt man die Mischung unter Rückflußbedingungen, wobei sich unter Reduktion des Vanadiums und der Umsetzung mit der Phosphorsäure der Katalysatorprecursor-Niederschlag bildet. Dieser Niederschlag wird anschließend isoliert, bevorzugt durch Filtration, gegebenenfalls gewaschen und bei einer Temperatur von 50 bis 250°C, gegebenenfalls unter Vakuum, getrocknet. Anschließend wird der getrocknete Niederschlag bei einer Temperatur von 250 bis 350°C unter Luft getempert. Das erhaltene Katalysatorprecursor-Pulver wird nun mit Graphit vermischt und durch Tablettierung in die gewünschte hohlzylinderförmige Struktur mit der gewünschten Seitendruckfestigkeit überführt.

25

30

[0038] Die Formkörper werden nun durch Erhitzen in einer Atmosphäre, enthaltend Sauerstoff, Stickstoff, Edelgase, Kohlendioxid, Kohlenmonoxid und/oder Wasserdampf kalziniert. Bevorzugt ist eine Kalzinierung, bei der man den hohlzylinderförmigen Katalysatorprecursor

35

(i) in mindestens einer Kalzinierungszone in einer oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von 2 bis 21 Vol.-% auf eine Temperatur von 200 bis 350°C aufheizt und unter diesen Bedingungen bis zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums beläßt; und

40

(ii) in mindestens einer weiteren Kalzinierungszone in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre mit einem Sauerstoff-Gehalt von  $\leq 0,5$  Vol.-% und einem Wasserstoffoxid-Gehalt von 20 bis 75 Vol.-% auf eine Temperatur von 300 bis 500°C aufheizt und  $\geq 0,5$  Stunden unter diesen Bedingungen beläßt.

[0039] Die Kalzinierung wird bevorzugt in einer sogenannten Bandkalziniervorrichtung durchgeführt. Der zu kalzinierende Formkörper wird dabei auf einem Förderband durch mehrere, hintereinanderliegende Kalzinierungszone geführt. Diese werden unter den jeweils gewünschten Bedingungen (z. B. Temperatur, Gasatmosphäre) betrieben.

45

[0040] Bei Schritt (i) wird der Katalysatorprecursor in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von im Allgemeinen 2 bis 21 Vol.-% und bevorzugt von 5 bis 21 Vol.-% bei einer Temperatur von 200 bis 350°C und bevorzugt von 250 bis 350°C über einen Zeitraum, der wirksam ist, die gewünschte mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums einzustellen, belassen. Im Allgemeinen setzt man bei Schritt (i) Mischungen aus Sauerstoff, Inertgasen (z. B. Stickstoff oder Argon), Wasserstoffoxid (Wasserdampf) und/oder Luft sowie Luft ein. Aus der Sicht des durch die Kalzinierungszone(n) geführten Katalysatorprecursors kann die Temperatur während des Kalzinierschrittes (i) konstant gehalten werden, im Mittel steigen oder fallen. Da dem Schritt (i) im Allgemeinen eine Aufheizphase vorangeschaltet ist, wird die Temperatur in der Regel zunächst ansteigen, um dann bei dem gewünschten Endwert einzupendeln. Im Allgemeinen ist daher der Kalzinierungszone von Schritt (i) mindestens eine weitere Kalzinierungszone zur Aufheizung des Katalysatorprecursors vorangeschaltet.

50

55

[0041] Der Zeitraum, über den die Temperatur in Schritt (i) aufrecht erhalten wird, ist beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt derart zu wählen, dass sich eine mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums auf einen Wert von +3,9 bis +4,4, bevorzugt von +4,0 bis +4,3, einstellt.

60

[0042] Die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums erfolgt über potentiometrische Titration. Zur Bestimmung werden jeweils 200 bis 300 mg der Probe unter Argonatmosphäre in eine Mischung aus 15 mL 50%-iger Schwefelsäure und 5 mL 85%-iger Phosphorsäure gegeben und unter Erwärmen gelöst. Die Lösung wird anschließend in ein Titrationsgefäß, welches mit zwei Pt-Elektroden ausgestattet ist, überführt. Die Titrationen werden jeweils bei 80°C durchgeführt. Zuerst erfolgt eine Titration mit 0,1 molarer Kaliumpermanganat-Lösung. Werden zwei Stufen in der potentiometrischen Kurve erhalten, so lag das Vanadium in einer mittleren Oxidationsstufe von +3 bis kleiner +4 vor. Wird nur eine Stufe erhalten, so lag das Vanadium in einer Oxidationsstufe von +4 bis kleiner +5 vor.

65

[0043] Bei dem erstgenannten Fall (zwei Stufen/ $+3 \leq V_{ox} < +4$ ) enthält die Lösung kein  $V^{5+}$ , das heißt das gesamte

Vanadium wurde titrimetrisch erfaßt. Über den Verbrauch der 0,1 molaren Kaliumpermanganat-Lösung und der Lage der beiden Stufen wird die Menge an  $V^{3+}$  und  $V^{4+}$  berechnet. Der gewichtete Mittelwert ergibt dann die mittlere Oxidationsstufe.

- [0044] Bei dem zweitgenannten Fall (eine Stufe/ $+4 \leq V_{ox} < +5$ ) kann aus dem Verbrauch der 0,1 molaren Kaliumpermanganat-Lösung die Menge an  $V^{4+}$  berechnet werden. Durch anschließende Reduktion des gesamten  $V^{5+}$  der erhaltenen Lösung mit einer 0,1 molaren Ammoniumeisen(II)-sulfat-Lösung und erneute Oxidation mit 0,1 molarer Kaliumpermanganat-Lösung kann die Gesamtmenge an Vanadium berechnet werden. Die Differenz zwischen der Gesamtmenge an Vanadium und der Menge an  $V^{4+}$  ergibt die ursprünglich vorhandene Menge an  $V^{3+}$ . Der gewichtete Mittelwert ergibt dann die mittlere Oxidationsstufe.
- [0045] Da die Bestimmung der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums während der Kalzinierung aus apparativen und zeitlichen Gründen nur äußerst schwierig zu bestimmen ist, ist der erforderliche Zeitraum vorteilhafterweise in Vorversuchen experimentell zu bestimmen. In der Regel dient hierzu eine Meßreihe, bei der unter definierten Bedingungen getempert wird, wobei die Proben nach unterschiedlichen Zeiten aus dem System entfernt, abgekühlt und bezüglich der mittleren Oxidationsstufe des Vanadiums analysiert werden.
- [0046] Der bei Schritt (i) erforderliche Zeitraum ist im Allgemeinen abhängig von der Natur des Katalysatorprecursors, der eingestellten Temperatur und der gewählten Gasatmosphäre, insbesondere des Sauerstoff-Gehalts. Im Allgemeinen erstreckt sich der Zeitraum bei Schritt (i) auf eine Dauer von über 0,5 Stunden und bevorzugt von über 1 Stunde. Im Allgemeinen ist ein Zeitraum von bis zu 4 Stunden, bevorzugt von bis zu 2 Stunde zur Einstellung der gewünschten mittleren Oxidationsstufe ausreichend. Unter entsprechend eingestellten Bedingungen (z. B. unterer Bereich des Temperaturintervalls und/oder geringer Gehalt an molekularem Sauerstoff) kann aber auch ein Zeitraum von über 6 Stunden erforderlich sein.
- [0047] Bei Schritt (ii) wird die erhaltene Katalysatorzwischenstufe in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre mit einem Gehalt an molekularem Sauerstoff von  $\leq 0,5$  Vol.-% und an Wasserstoffoxid (Wasserdampf) von 20 bis 75 Vol.-%, bevorzugt von 30 bis 60 Vol.-% bei einer Temperatur von 300 bis 500°C und bevorzugt von 350 bis 450°C über einen Zeitraum von  $\geq 0,5$  Stunden, bevorzugt 2 bis 10 Stunden und besonders bevorzugt 2 bis 4 Stunden belassen. Die nichtoxidierende Atmosphäre enthält neben dem genannten Wasserstoffoxid im Allgemeinen überwiegend Stickstoff und/oder Edelgase, wie beispielsweise Argon, wobei hierunter keine Einschränkung zu verstehen ist. Auch Gase, wie beispielsweise Kohlendioxid sind prinzipiell geeignet. Bevorzugt enthält die nicht-oxidierende Atmosphäre  $\geq 40$  Vol.-% Stickstoff. Aus der Sicht des durch die Kalzinierungszone(n) geführten Katalysatorprecursors kann die Temperatur während des Kalzinierschrittes (ii) konstant gehalten werden, im Mittel steigen oder fallen. Wird Schritt (ii) bei einer höheren oder tieferen Temperatur als Schritt (i) durchgeführt, so befindet sich zwischen den Schritten (i) und (ii) in der Regel eine Aufheiz- oder Abkühlphase, welche gegebenenfalls in einer weiteren Kalzinierungszone implementiert ist. Um eine verbesserte Trennung zur sauerstoffhaltigen Atmosphäre des Schrittes (i) zu ermöglichen, kann diese weitere Kalzinierungszone zwischen (i) und (ii) beispielsweise zur Spülung mit Inertgas, wie beispielsweise Stickstoff, gespült werden. Bevorzugt wird Schritt (ii) bei einer um 50 bis 150°C höheren Temperatur als Schritt (i) durchgeführt.
- [0048] Im Allgemeinen umfasst die Kalzinierung einen weiteren, zeitlich nach Schritt (ii) durchzuführenden Schritt (iii), bei dem man den kalzinierten Katalysatorprecursor in einer Inertgas-Atmosphäre auf eine Temperatur von  $\leq 300^\circ\text{C}$ , bevorzugt von 200°C und besonders bevorzugt von  $\leq 150^\circ\text{C}$  abkühlt.
- [0049] Vor, zwischen und/oder nach den Schritten (i) und (ii), beziehungsweise (i), (ii) und (iii) sind bei der Kalzinierung nach dem erfindungsgemäßen Verfahren weitere Schritte möglich. Ohne limitierend zu wirken seien als weitere Schritte beispielsweise Änderungen in der Temperatur (Aufheizen, Abkühlen), Änderungen in der Gasatmosphäre (Umstellung der Gasatmosphäre), weitere Haltezeiten, Überführungen der Katalysatorzwischenstufe in andere Apparate oder Unterbrechungen des gesamten Kalziniervorgangs genannt.
- [0050] Da der Katalysator-Precursor in der Regel vor Beginn der Kalzinierung eine Temperatur von  $< 100^\circ\text{C}$  besitzt, ist dieser vor Schritt (i) üblicherweise aufzuheizen. Das Aufheizen kann unter Anwendung verschiedener Gasatmosphären durchgeführt werden. Vorzugsweise wird das Aufheizen in einer oxidierend wirkenden Atmosphäre, wie unter Schritt (i) definiert, oder einer Inertgas-Atmosphäre, wie unter Schritt (iii) definiert, durchgeführt. Auch ein Wechsel der Gasatmosphäre während der Aufheizphase ist möglich. Besonders bevorzugt ist das Aufheizen in der oxidierend wirkenden Atmosphäre, welche auch in Schritt (i) angewendet wird.
- [0051] Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt ein Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis von 0,9 bis 1,5, besonders bevorzugt von 0,9 bis 1,2 und ganz besonders bevorzugt von 1,0 bis 1,1. Die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums beträgt bevorzugt +3,9 bis +4,4 und besonders bevorzugt 4,0 bis 4,3. Die erfindungsgemäßen Katalysatoren besitzen bevorzugt eine BET-Oberfläche von 10 bis 50  $\text{m}^2/\text{g}$  und besonders bevorzugt von 20 bis 40  $\text{m}^2/\text{g}$ . Sie weisen bevorzugt ein Porenvolumen von 0,1 bis 0,5  $\text{ml/g}$  und besonders bevorzugt von 0,2 bis 0,4  $\text{ml/g}$  auf. Die Schüttdichte der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt bevorzugt 0,5 bis 1,5  $\text{kg/l}$  und besonders bevorzugt 0,5 bis 1,0  $\text{kg/l}$ .
- [0052] Die Seitendruckfestigkeit des erfindungsgemäßen Katalysators beträgt im Allgemeinen 5 bis 50 N, bevorzugt 5 bis 30 N und besonders bevorzugt 7 bis 20 N, insbesondere 8 bis 15 N.
- [0053] Der erfindungsgemäße Katalysator zeichnet sich durch seine hohlzylinderförmige Struktur mit entsprechender Wandstärke und seine geometrische Dichte aus. Er ist aus an sich bekannten Aktivmassen leicht herstellbar und zeigt bei seinem Einsatz in der heterogenkatalytischen Gasphasenoxidation ein Optimum zwischen einem geringen Druckverlust bei ausreichend hoher mechanischer Stabilität. Er besitzt ferner eine hohe Aktivität und ermöglicht bei der heterogenkatalytischen Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff zu Maleinsäureanhydrid einen hohen Umsatz, eine hohe Selektivität, eine hohe Ausbeute sowie eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators und somit eine hohe Raum/Zeit-Ausbeute bei gleichzeitig niedriger Salzbadtemperatur. Da die Alterung der Katalysatoren wesentlich von der Betriebstemperatur abhängt, zeigt der erfindungsgemäße Katalysator somit einen entscheidenden Vorteil in Bezug auf eine längere Katalysatorlebensdauer. Durch die niedrige geometrische Dichte wird des weiteren Aktivmasse eingespart und das Schüttgewicht verringert. Der erfindungsgemäße Katalysator ermöglicht problemlos bei einer Salzbadtemperatur von  $\leq 405^\circ\text{C}$  eine Ausbeute von  $\geq 57\%$ .

[0054] Weiterhin ist Gegenstand der Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, das dadurch gekennzeichnet ist, dass man einen erfindungsgemäßen Katalysator gemäß obiger Beschreibung einsetzt.

[0055] Beim erfindungsgemäßen Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid werden im Allgemeinen Rohrbündelreaktoren eingesetzt. Als Kohlenwasserstoffe werden im Allgemeinen aliphatische und aromatische, gesättigte und ungesättigte Kohlenwasserstoffe mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, wie beispielsweise 1,3-Butadien, 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, C<sub>4</sub>-Gemisch, 1,3-Pentadien, 1,4-Pentadien, 1-Penten, 2-cis-Penten, 2-trans-Penten, n-Pentan, Cyclopentadien, Dicyclopentadien, Cyclopenten, Cyclopentan, C<sub>5</sub>-Gemisch, Hexene, Hexane, Cyclohexan und Benzol geeignet. Bevorzugt eingesetzt werden 1-Buten, 2-cis-Buten, 2-trans-Buten, n-Butan, Benzol oder deren Mischungen geeignet. Besonders bevorzugt ist der Einsatz von n-Butan und n-Butan-haltigen Gasen und Flüssigkeiten. Das verwendete n-Butan kann beispielsweise aus dem Erdgas, aus Steamcrackern oder FCC-Crackern stammen.

[0056] Die Zugabe des Kohlenwasserstoffs erfolgt im Allgemeinen mengengeregt, d. h. unter stetiger Vorgabe einer definierten Menge pro Zeiteinheit. Der Kohlenwasserstoff kann in flüssiger oder gasförmiger Form dosiert werden. Bevorzugt ist die Dosierung in flüssiger Form mit anschließender Verdampfung vor Eintritt in den Rohrbündelreaktor.

[0057] Als Oxidationsmittel werden Sauerstoff enthaltende Gase, wie beispielsweise Luft, synthetische Luft, ein mit Sauerstoff angereichertes Gas oder auch sogenannter "reiner", d. h. z. B. aus der Luftzerlegung stammender Sauerstoff eingesetzt. Auch das Sauerstoff-enthaltende Gas wird mengengeregt zugegeben.

[0058] Das durch den Rohrbündelreaktor zu leitende Gas enthält im Allgemeinen eine Kohlenwasserstoff-Konzentration von 0,5 bis 15 Vol.-% und eine Sauerstoff-Konzentration von 8 bis 25 Vol.-%. Der zu einhundert Vol.-% fehlende Anteil setzt sich aus weiteren Gasen wie beispielsweise Stickstoff, Edelgasen, Kohlenmonoxid, Kohlendioxid, Wasserdampf, oxygenierte Kohlenwasserstoffe (z. B. Methanol, Formaldehyd, Ameisensäure, Ethanol, Acetaldehyd, Essigsäure, Propanol, Propionaldehyd, Propionsäure, Acrolein, Crotonaldehyd) und deren Mischungen zusammen. Bevorzugt beträgt der n-Butan-Anteil an der Gesamtmenge an Kohlenwasserstoff  $\geq 90\%$  und besonders bevorzugt  $\geq 95\%$ .

[0059] Zur Gewährung einer langen Katalysatorstandzeit und weiteren Erhöhung von Umsatz, Selektivität, Ausbeute, Katalysator-Belastung und Raum/Zeit-Ausbeute wird dem Gas beim erfindungsgemäßen Verfahren bevorzugt eine flüchtige Phosphorverbindung zugeführt. Ihre Konzentration beträgt zu Beginn, d. h. am Reaktoreingang, mindestens 0,2 Volumen-ppm, d. h.  $0,2 \cdot 10^{-6}$  Volumenanteile der flüchtigen Phosphorverbindungen bezogen auf das Gesamtvolumen des Gases am Reaktoreingang. Bevorzugt ist ein Gehalt von 0,2 bis 20 Volumen-ppm, besonders bevorzugt von 0,5 bis 10 Volumen-ppm. Als flüchtige Phosphorverbindungen sind all jene Phosphor-enthaltende Verbindungen zu verstehen, welche in der gewünschten Konzentration unter den Einsatzbedingungen gasförmig vorliegen. Als geeignete flüchtige Phosphorverbindungen sind beispielsweise Phosphine und Phosphorsäureester genannt. Besonders bevorzugt sind die C<sub>1</sub>- bis C<sub>4</sub>-Alkyl-Phosphorsäureester, ganz besonders bevorzugt Trimethylphosphat, Triethylphosphat und Tripropylphosphat, insbesondere Triethylphosphat.

[0060] Das erfindungsgemäße Verfahren wird im Allgemeinen bei einer Temperatur von 350 bis 480°C durchgeführt. Unter der genannten Temperatur wird die Temperatur der im Rohrbündelreaktor befindlichen Katalysatorschüttung verstanden, welche bei Ausübung des Verfahrens in Abwesenheit einer chemischen Reaktion vorliegen würde. Ist diese Temperatur nicht an allen Stellen exakt gleich, so meint der Begriff den Zahlenmittelwert der Temperaturen längs der Reaktionszone. Insbesondere bedeutet dies, daß die wahre, am Katalysator vorliegende Temperatur aufgrund der Exothermie der Oxidationsreaktion auch außerhalb des genannten Bereichs liegen kann. Bevorzugt wird das erfindungsgemäße Verfahren bei einer Temperatur von 380 bis 460°C, besonders bevorzugt 380 bis 430°C durchgeführt.

[0061] Das erfindungsgemäße Verfahren kann bei einem Druck unterhalb von Normaldruck (z. B. bis 0,05 MPa abs) als auch oberhalb von Normaldruck (z. B. bis 10 MPa abs) ausgeübt werden. Darunter ist der in der Rohrbündelreaktor-Einheit vorliegende Druck zu verstehen. Bevorzugt ist ein Druck von 0,1 bis 1,0 MPa abs, besonders bevorzugt 0,1 bis 0,5 MPa abs.

[0062] Das erfindungsgemäße Verfahren kann in zwei bevorzugten Verfahrensvarianten, der Variante mit "geradem Durchgang" und der Variante mit "Rückführung" durchgeführt werden. Beim "geraden Durchgang" wird aus dem Reaktorausstrag Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt und das verbleibende Gasgemisch ausgeschleust und gegebenenfalls thermisch verwertet. Bei der "Rückführung" wird aus dem Reaktorausstrag ebenfalls Maleinsäureanhydrid und gegebenenfalls oxygenierte Kohlenwasserstoff-Nebenprodukte entfernt, das verbleibende Gasgemisch, welches nichtumgesetzten Kohlenwasserstoff enthält, ganz oder teilweise zum Reaktor rückgeführt. Eine weitere Variante der "Rückführung" ist die Entfernung des nichtumgesetzten Kohlenwasserstoffs und dessen Rückführung zum Reaktor.

[0063] In einer besonders bevorzugten Ausführungsform zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid setzt man n-Butan als Ausgangs-Kohlenwasserstoff ein und führt die heterogenkatalytische Gasphasenoxidation "geraden Durchgang" an dem erfindungsgemäßen Katalysator durch.

[0064] Das erfindungsgemäße Verfahren unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators ermöglicht eine hohe Kohlenwasserstoff-Belastung des Katalysators bei einem hohen Umsatz, einer hohen Selektivität, einer hohen Ausbeute und daher auch einer hohen Raum/Zeit-Ausbeute an Maleinsäureanhydrid bei gleichzeitig niedrigem Druckverlust im Katalysatorbett und einer niedrigen Salzbadtemperatur. Der niedrige Druckverlust führt vor allem zu einer Einsparung bei der Verdichtung des Kohlenwasserstoff-Einsatzstoffs und insbesondere des Oxidationsgases (z. B. Luft) und somit zu einer Einsparung von Investitionskosten und Energiekosten. Die, durch die niedrigere Salzbadtemperatur mögliche längere Lebensdauer führt zu einer Reduzierung der erforderlichen Katalysatorwechsel und somit auch zu einer Verringerung der Stillstandszeit der gesamten Anlage und einer zusätzlichen Erhöhung der langfristigen Durchschnittsausbeute.

#### Definitionen

[0065] Die in dieser Schrift verwendeten Größen sind, falls nicht anders erwähnt, wie folgt definiert:

$$\text{geometrische Oberfläche } A_{\text{geo}} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{2} \pi + (d_1 + d_2) \pi h$$

$$\text{geometrisches Volumen } V_{\text{geo}} = \frac{d_1^2 - d_2^2}{4} \pi h$$

$$\text{theoretisches Volumen Vollzylinder } V_{\text{overall}} = \frac{d_1^2}{4} \pi h$$

$$\text{Raum/Zeit-Ausbeute} = \frac{m_{\text{Maleinsäureanhydrid}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

$$\text{Belastung} = \frac{V_{\text{Kohlenwasserstoff}}}{V_{\text{Katalysator}} \cdot t}$$

$$\text{Umsatz } U = \frac{n_{\text{KW,Reaktor,ein}} - n_{\text{KW,Reaktor,aus}}}{n_{\text{KW,Reaktor,ein}}}$$

$$\text{Selektivität } S = \frac{n_{\text{MSAReaktor,aus}}}{n_{\text{KW,Reaktor,ein}} - n_{\text{KW,Reaktor,aus}}}$$

$$\text{Ausbeute } A = U \cdot S$$

- 45  $d_1$  äußerer Durchmesser der Hohlzylinder bzw. Vollzylinder [mm]  
 $h$  Höher der der Hohlzylinder bzw. Vollzylinder [mm]  
 $d_2$  Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung [mm]  
 $A_{\text{geo}}$  geometrische Oberfläche der Formkörper unter Zugrundelegung der geometrischen Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  [mm<sup>2</sup>]  
 $V_{\text{geo}}$  geometrisches Volumen der Formkörper unter Zugrundelegung der geometrischen Größen  $d_1$ ,  $h$  und  $d_2$  [mm<sup>3</sup>]  
 50  $V_{\text{overall}}$  theoretisches Volumen eines entsprechenden Vollzylinders mit Höhe  $h$  und äußerem Durchmesser  $d_1$  [mm<sup>3</sup>]  
 $m_{\text{Maleinsäureanhydrid}}$  Masse an produziertem Maleinsäureanhydrid [g]  
 $V_{\text{Katalysator}}$  Schüttvolumen Katalysator, summiert über alle Reaktionszonen [l]  
 $t$  Zeiteinheit [h]  
 $V_{\text{Kohlenwasserstoff}}$  auf 0°C und 0, 1013 MPa normiertes Volumen des Kohlenwasserstoffs in der Gasphase [NI] (Rechnerische Größe. Liegt ein Kohlenwasserstoff unter diesen Bedingungen in der Flüssigphase vor, so wird über das ideale Gasgesetz das hypothetische Gasvolumen berechnet.)  
 55  $U$  Umsatz an Kohlenwasserstoffen pro Reaktordurchgang  
 $S$  Selektivität bzgl. Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang  
 $A$  Ausbeute an Maleinsäureanhydrid pro Reaktordurchgang  
 60  $n_{\text{KW,Reaktor,ein}}$  Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktoreingang [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Reaktor,aus}}$  Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Reaktorausgang [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Anlage,ein}}$  Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Eingang der Anlage [mol/h]  
 $n_{\text{KW,Anlage,aus}}$  Stoffmengenstrom an Kohlenwasserstoffen am Ausgang der Anlage [mol/h]  
 $n_{\text{MSA,Reaktor,aus}}$  Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Reaktorausgang [mol/h]  
 65  $n_{\text{MSA,Anlage,aus}}$  Stoffmengenstrom an Maleinsäureanhydrid am Ausgang der Anlage [mol/h]

# DE 102 11 447 A 1

## Beispiele

### Bestimmung des Rest-Isobutanolgehalts im getrockneten Katalysator-Precursor

[0066] Zur Bestimmung des Rest-Isobutanolgehalts wurden etwa 4 g des getrockneten pulverförmigen Katalysator-Precursors und etwa 10 g N,N-Dimethylformamid in eine beheizbare Rührapparatur mit Rückflußkühler genau eingewogen. Anschließend wurde unter Rühren auf Siedetemperatur aufgeheizt und 30 Minuten unter diesen Bedingungen belassen. Nach der Abkühlung wurde die Suspension filtriert und im Filtrat der Gehalt an Isobutanol durch Gaschromatographie quantitativ erfasst. Der Rest-Isobutanolgehalt wurde dann aus der ermittelten Konzentration an Isobutanol im N,N-Dimethylformamid und der eingewogenen Mengen an N,N-Dimethylformamid und Katalysator-Precursor berechnet. 5 10

### Bestimmung der Seitendruckfestigkeit der Hohlzylinder

[0067] Zur Bestimmung der Seitendruckfestigkeit wurden in nacheinander folgenden Messungen die Hohlzylinder mit der gerundeten Seitenfläche jeweils auf die plane Metall-Auflageplatte einer entsprechenden Meßeinrichtung gestellt. Die beiden planparallelen Deckelflächen befanden sich somit in vertikaler Richtung. Nun wurde ein planer Metall-Stempel von oben mit einer Vorschubgeschwindigkeit von 1,6 mm/min auf den Hohlzylinder zugefahren und der zeitliche Verlauf der Krafteinwirkung auf den Hohlzylinder bis zu dessen Bruch aufgezeichnet. Die Seitendruckfestigkeit des einzelnen Hohlzylinders entspricht der maximal eingewirkten Kraft. 15 20

[0068] Zur Bestimmung der Seitendruckfestigkeit wurden unter Mittelwertbildung jeweils 30 Einzelmessungen durchgeführt. 20

### Bestimmung der mechanischen Stabilität durch Falltest

[0069] Zur Bestimmung der mechanischen Stabilität durch den Falltest wurden etwa 50 g geometrisch intakter und entstaubter Hohlzylinder durch ein 6,5 m langes Rohr mit einem Innendurchmesser von 21 mm nacheinander fallen gelassen und am Ende des Rohres mit einer Porzellanschale aufgefangen. Die aufgefangene Menge wurde anschließend per Hand sortiert und der Massenanteil der beschädigten Hohlzylinder (Hohlzylinder mit Rissen oder abgeplatzten Kanten, zertrümmerte Hohlzylinder, Bruchstücke, Splitter) bestimmt. Der Ausschuß nach dem Falltest ergibt sich nun aus dem Quotienten der Masse der beschädigten Hohlzylinder zur ursprünglich eingewogenen Masse. 25 30

### Bestimmung des Abriebs

[0070] Zur Bestimmung des Abriebs wurden etwa 50 g entstaubter Hohlzylinder in eine Plexiglastrommel mit einem Innendurchmesser von 290 mm, einer Trommelhöhe von 40 mm und einem zwischen Drehachse und Außenwandung befindlichen, mit der Plexiglastrommel fest verbundenen, kreisförmig gekrümmten (Radius 80 mm) Plexiglaseinbau, welcher die gesamte Trommelhöhe von 40 mm umfasst, gegeben. Nun wurde die Plexiglastrommel, deren Drehachse sich in horizontaler Richtung befand, 18 Minuten lang mit 25 Umdrehungen pro Minute gedreht. Anschließend wurde der Abrieb der Probe abgesiebt, die verbliebenen Partikel entstaubt und zurückgewogen. Der Abriebswert ergibt sich nun aus dem Quotienten der Verlustmasse zur ursprünglich eingewogenen Masse. 35 40

### Bestimmung der geometrischen Dichte $d_p$

[0071] Die geometrische Dichte der Hohlzylinder ist definiert als der Quotient der Masse zum geometrischen Volumen der Hohlzylinder. Das geometrische Volumen ergibt sich aus den äußeren, makroskopischen Abmessungen der Hohlzylinder unter Berücksichtigung des äußeren Durchmessers, der Höhe und des Durchmessers des inneren Lochs. 45

[0072] Zur Bestimmung der geometrischen Dichte wurde eine statistisch belastbare Menge an Hohlzylindern vermessen, deren Masse bestimmt und die geometrischen Dichte rechnerisch ermittelt. 50

### Röntgendiffraktometrische Analyse der Katalysatoren

[0073] Zur röntgendiffraktometrischen Analyse wurden die Katalysatoren pulverisiert und in einem Röntgenpulverdiffraktometer vom Typ "D5000 Fa. Siemens Theta/Theta" vermessen. Die Meßparameter waren wie folgt: 55

Kreisdurchmesser: 435 mm  
Röntgenstrahlung:  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ )  
Röhrenspannung: 40 kV  
Röhrenstrom: 30 mA  
Aperturblende: variabel V20  
Streustrahlblende: variabel V20 60  
Sekundärmonochromator: Graphit  
Monochromatorblende: 0,1 mm  
Szintillationszähler:  
Detektorblende: 0,6 mm  
Schrittweite:  $0,02^\circ 2\theta$  65  
Schrittmodus: kontinuierlich  
Meßzeit: 2,4 s/Schritt  
Meßgeschwindigkeit:  $0,5^\circ 2\theta/\text{min}$

## DE 102 11 447 A 1

[0074] Die jeweilige Peakhöhe ergibt sich aus der Differenz zwischen der maximalen Intensität des jeweiligen Signals und dem ermittelten Untergrund.

### Versuchsanlage

- 5 [0075] Die Versuchsanlage war ausgestattet mit einer Zufuhr-Einheit und einem Reaktorrohr. Der Ersatz eines Rohr-  
bündelreaktors durch ein Reaktorrohr ist im Labor- oder Technikumsmaßstab sehr gut möglich, sofern die Abmessungen  
des Reaktorrohres im Bereich eines technischen Reaktorrohres liegen. Die Anlage wurde im "geraden Durchgang" be-  
trieben.
- 10 [0076] Der Kohlenwasserstoff wurde mengengeregt in flüssiger Form über eine Pumpe zugegeben. Als Sauerstoff-  
haltiges Gas wurde Luft mengengeregt zugegeben. Triethylphosphat (TEP) wurde ebenfalls mengengeregt, gelöst in  
Wasser, in flüssiger Form zugegeben.
- 15 [0077] Die Rohrbündelreaktor-Einheit bestand aus einem Rohrbündelreaktor mit einem Reaktorrohr. Die Länge des  
Reaktorrohrs betrug 6,5 m, der Innendurchmesser 22,3 mm. Innerhalb des Reaktorrohres befand sich in einem Schutz-  
rohr mit 6 mm Außendurchmesser ein Multi-Thermoelement mit 20 Temperaturmeßstellen. Das Reaktorrohr war von ein-  
nem temperierbaren Wärmeträger-Kreislauf umgeben und wurde von dem Reaktionsgasgemisch von oben nach unten  
durchströmt. Die oberen 0,3 m des Reaktorrohres waren mit Inertmaterial gefüllt und bildeten die Vorheizzone. Die Re-  
aktionszone enthielt jeweils 2,2 l Katalysator. Als Wärmeträgermedium wurde eine Salzsäuremelze eingesetzt.
- 20 [0078] Direkt nach der Rohrbündelreaktor-Einheit wurde gasförmiges Produkt entnommen und der gaschromatogra-  
phischen online Analytik zugeführt. Der Hauptstrom des gasförmigen Reaktorausstrags wurde aus der Anlage ausge-  
schleust.
- [0079] Die Anlage wurde wie folgt betrieben:  
Konzentration an n-Butan am Reaktoreingang = 2,0 Vol.-%  
GHSV = 2000  $\text{NI/Katalysator} \cdot \text{h}$   
25 Druck am Reaktorausgang = 0,2 MPa abs  
Konzentration an Triethylphosphat (TEP) = 2 Volumen-ppm  
Konzentration an Wasserdampf = 1,5 Vol.-%

### Herstellung des Katalysatorprecursor-Pulvers

- 30 [0080] In einem mit Stickstoff inertisierten, über Druckwasser außenbeheizbaren 8 m<sup>3</sup>-Stahl/Email-Rührkessel mit  
Strombrechern wurden 6,1 m<sup>3</sup> Isobutanol vorgelegt. Nach Inbetriebnahme des dreistufigen Impellerrührers wurde das  
Isobutanol unter Rückfluß auf 90°C aufgeheizt. Bei dieser Temperatur wurde nun über die Förderschnecke mit der Zug-  
abe von 736 kg Vanadiumpentoxid begonnen. Nachdem nach ca. 20 Minuten etwa 2/3 der gewünschten Menge an Van-  
adiumpentoxid zugegeben wurden, wurde bei weiterer Zugabe an Vanadiumpentoxid mit der Einpumpung von 900 kg  
35 105%-iger Phosphorsäure begonnen. Zur Reinigung der Pumpe wurden weitere 0,2 m<sup>3</sup> Isobutanol nachgepumpt. An-  
schließend wurde das Reaktionsgemisch unter Rückfluß auf etwa 100 bis 108°C erhitzt und unter diesen Bedingungen 14  
Stunden belassen. Im Anschluß daran wurde die heiße Suspension in eine zuvor mit Stickstoff inertisierte und beheizte  
Druckfilternutsche abgelassen und bei einer Temperatur von etwa 100°C bei einem Druck oberhalb der Filternutsche von  
40 bis zu 0,35 MPa abs abfiltriert. Der Nutschkuchen wurde durch stetiges Einleiten von Stickstoff bei 100°C und unter  
Rühren mit einem mittig angeordneten, in der Höhe verstellbaren Rührer innerhalb von etwa einer Stunde trocken-  
geblasen. Nach dem Trockenblasen wurde auf ca. 155°C aufgeheizt und auf einen Druck von 15 kPa abs (150 mbar abs) eva-  
kuert. Die Trocknung wurde bis zu einem Rest-Isobutanolgehalt von < 2 Gew.-% im getrockneten Katalysator-Precursor  
durchgeführt.
- 45 [0081] Das erhaltene, getrocknete Pulver wurde nun 2 Stunden unter Luft in einem Drehrohr mit einer Länge von  
6,5 m, einem Innendurchmesser von 0,9 m und innenliegenden spiralförmigen Wendeln getempert. Die Drehzahl des  
Drehrohrs betrug 0,4 U/min. Das Pulver wurde in einer Menge von 60 kg/h in das Drehrohr gefördert. Die Luftzufuhr  
betrug 100 m<sup>3</sup>/h. Die direkt an der Außenseite des Drehrohrs gemessenen Temperaturen der fünf gleichlangen Heiz-  
zonen betrugen 250°C, 300°C, 340°C, 340°C und 340°C. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wurde der Katalysator-  
Precursor mit 1 Gew.-% Graphit innig vermischt und in einem Walzen-Kompaktor kompaktiert. Das Feingut im Kom-  
50 paktat mit einer Partikelgröße < 400 µm wurde abgesiebt und erneut der Kompaktierung zugeführt. Das Grobgut mit ei-  
ner Partikelgröße 400 µm wurde mit weiteren 2 Gew.-% Graphit innig vermischt. Im Folgenden wird dieses als "Kataly-  
satorprecursor-Pulver" bezeichnet.

### Herstellung der Katalysatoren A bis I

- 55 [0082] Zur Herstellung der Katalysatoren A bis I wurde das entsprechend der obigen Beschreibung erhaltene Kataly-  
satorprecursor-Pulver (siehe "Herstellung des Katalysatorprecursor-Pulvers") in einer Tablettiermaschine zu Hohlzylind-  
ern mit verschiedenen Geometrien und verschiedenen Seitendruckfestigkeiten tablettiert. Insgesamt wurden somit neun  
60 verschiedene, tablettierte Katalysatorprecursor-Proben hergestellt.
- [0083] Je 4,5 kg der tablettierte Katalysatorprecursor-Proben wurden nacheinander in einen Umluftofen gegeben und  
wie folgt kalzinieren:  
Schritt (1): Erhitzen unter Luft auf 250°C mit einer Heizrate von 3°C/min.  
Schritt (2): Weiteres Erhitzen unter Luft von 250 auf 350°C mit einer Heizrate von 2°C/min.  
65 Schritt (3): Halten bei dieser Temperatur für 15 Minuten.  
Schritt (4): Wechsel von der Luft-Atmosphäre auf eine Stickstoff/Wasserdampf-Atmosphäre (1 : 1) innerhalb von 20 Mi-  
nuten.  
Schritt (5): Erhitzen unter dieser Atmosphäre auf 425°C mit einer Heizrate von 1,7°C/min.

# DE 102 11 447 A 1

Schritt (6): Halten bei dieser Temperatur für 3 Stunden.

Schritt (7): Wechsel der Atmosphäre auf Stickstoff und Abkühlung auf Raumtemperatur.

[0084] Der kalzinierte Katalysator besaß einen Graphit-Gehalt von 3,2 Gew.-%. Tabelle 1 und 2 zeigen eine Übersicht der geometrischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren. In Abb. 1 ist das Röntgenbeugungsspektrum von Katalysator D dargestellt.

## Beispiele 1 bis 9

[0085] Mit den Katalysatoren A bis I wurden in der oben beschriebenen Versuchsanlage katalytische Tests durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Zur Vergleichbarkeit der Versuche wurde über die Salzbadtemperatur  $T_{SB}$  ein Umsatz von etwa 85% eingestellt.

## Beispiele 10 bis 12 (Vergleichsbeispiele)

[0086] In den Beispielen 10 bis 12 wurden die in WO 01/68245 unter der Bezeichnung "A", "B" und "C" beschriebenen Katalysatoren eingesetzt. Eine Übersicht der geometrischen und physikalischen Eigenschaften findet sich in Tabelle 1 und 2.

[0087] Mit den drei genannten Katalysatoren "A", "B" und "C" aus WO 01/68245 wurden ebenfalls katalytische Tests analog den Beispielen 1 bis 9 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt. Zur Vergleichbarkeit der Versuche wurde über die Salzbadtemperatur  $T_{SB}$  ein Umsatz von etwa 85% eingestellt.

[0088] Die Beispiele 1 bis 12 zeigen, dass die beiden erfindungsgemäßen Katalysatoren D und F, welche eine geometrische Dichte  $d_p$  von

$$d_p \leq 2,0 - 0,3 \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)}$$

aufweisen, bei gleichem Umsatz eine signifikant höhere Ausbeute an Maleinsäureanhydrid ermöglichen als die entsprechenden Vergleichskatalysatoren E\* und "B" aus WO 01/68245° (bezüglich Katalysator D) und G\*, H\*, I\* und "A" aus WO 01/68245° (bezüglich Katalysator F) mit einer geometrischen Dichte  $d_p$  von

$$d_p > 2,0 - 0,3 \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)}$$

[0089] Des Weiteren ermöglichen die erfindungsgemäßen Katalysatoren zur Einstellung des gewünschten Umsatzes eine deutlich niedrigere Salzbadtemperatur  $T_{SB}$  als die entsprechenden Vergleichskatalysatoren. Da die Alterung der Katalysatoren wesentlich von der Betriebstemperatur abhängt, zeigen die erfindungsgemäßen Katalysatoren somit einen entscheidenden Vorteil in Bezug auf eine längere Katalysatorlebensdauer.

## Herstellung des Katalysators J im Tonnen-Maßstab (erfindungsgemäßer Katalysator)

[0090] Zur Herstellung der Katalysators J im Tonnen-Maßstab wurden gemäß der obigen Beschreibung mehrere Tonnen Katalysatorprecursor-Pulver hergestellt (siehe "Herstellung des Katalysatorprecursor-Pulvers") und in einer Tabletiermaschine zu Hohlzylindern der Geometrie  $5 \times 3 \times 2,5$  mm (äußerer Durchmesser  $\times$  Höhe  $\times$  Durchmesser des inneren Lochs) tablettiert.

[0091] Etwa 2,7 t der erhaltenen  $5 \times 3 \times 2,5$  mm Hohlzylindern wurden in einer Schütthöhe von 9 bis 10 cm kontinuierlich auf das gasdurchlässige Förderband einer Bandkalziniervorrichtung aus zwei hintereinandergeschalteten, identischen Bandkalzinierapparaten mit insgesamt acht Kalzinierzonen gegeben. Die ersten 1,4 t wurden zur einmaligen Einstellung der Betriebsparameter der Bandkalziniervorrichtung verwendet. Da sie kein einheitliches Material darstellten, wurden sie im Folgenden nicht weiter betrachtet.

[0092] Die Bandkalziniervorrichtung wurde bei Atmosphärendruck betrieben. Zwischen den Kalzinierzonen 4 und 5 befand sich eine umkapselte Übergangszone. Jede der acht Kalzinierzonen umfasste zur Erzeugung einer Gaszirkulation jeweils einen Ventilator. Jede der acht Kalzinierzonen wurde mit der gewünschten Menge an gewünschtem Frischgas versorgt. Zur Erhaltung des gewünschten Atmosphärendrucks wurde eine entsprechende Gasmenge abgeführt. Das Volumen des pro Zeiteinheit in jeder Kalzinierungszone zirkulierenden Gases war größer als das Volumen des pro Zeiteinheit zu- oder abgeführten Gases. Zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kalzinierzonen befand sich zur Verringerung des Gasaustausches jeweils eine Trennwand, welche im Bereich des Stromes des Katalysatorprecursors offen war. Die Länge jeder Kalzinierungszone  $l_p$  betrug 1,45 m. Die Geschwindigkeit des Förderbandes wurde entsprechend der gewünschten Verweilzeit von etwa 2 Stunden pro Kalzinierungszone eingestellt. Die einzelnen Zonen wurden wie in Tabelle 4 dargestellt betrieben:

Tabelle 4

Parameter zum Betrieb der Bandkalziniervorrichtung

Zone	Temperatur	zugeführtes Frischgas
Kalzinierzone 1	Aufheizen auf 250°C	Luft
Kalzinierzone 2	Halten bei 250°C	Luft
Kalzinierzone 3	Halten bei 250°C	Luft
Kalzinierzone 4	Aufheizen auf 310°C	Luft
Übergangszone	Abkühlen auf 200°C	Luft
Kalzinierzone 5	Aufheizen auf 425°C	N <sub>2</sub>
Kalzinierzone 6	Halten bei 425°C	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Dampf (1:1)
Kalzinierzone 7	Halten bei 425°C	N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O-Dampf (1:1)
Kalzinierzone 8	Abkühlen auf Raumtemperatur	N <sub>2</sub>

[0093] Der kalzinierter Katalysator J besaß einen Graphit-Gehalt von 3,2 Gew.-%.

20 Beispiel 13

[0094] Für die Durchführung des katalytischen Tests wurde eine repräsentative Einzelprobe des Katalysators J eingesetzt. Diese war durch folgende geometrischen und physikalischen Eigenschaften charakterisiert:

25	d <sub>1</sub> :	5 mm
	h :	3 mm
	d <sub>2</sub> :	2,5 mm
30	d (Wand) = $\frac{(d_1 - d_2)}{2}$ :	1,25 mm
	A <sub>geo</sub> /V <sub>geo</sub> :	2,27 mm <sup>-1</sup>
	h/d <sub>2</sub> :	1,2
35	V <sub>geo</sub> /V <sub>overall</sub> :	0,75
	SDF :	10,1 N
	Ausschuß nach Falltest :	13,3 Gew.-%
40	Abrieb :	0,7 Gew.-%
	I(28,5°)/I(26,6°) :	0,37
	$2,0 - 0,3 \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)}$ :	1,625 g/mL
45	d <sub>p</sub> :	1,55 g/mL

[0095] Der katalytische Test wurde in der oben beschriebenen Versuchsanlage durchgeführt.

50 [0096] Bei einer Salzbadtemperatur T<sub>SB</sub> von 395°C wurde ein n-Butan-Umsatz von 85% erreicht. Die Ausbeute an Maleinsäureanhydrid betrug 57,5%. Auch der im Tonnen-Maßstab hergestellte erfindungsgemäße Katalysator ermöglicht die Einstellung einer sehr niedrigen Salzbadtemperatur bei einer gleichzeitig hohen Ausbeute an Maleinsäureanhydrid.

55

60

65

Tabelle 1:  
Übersicht der geometrischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren

Katalysator	d <sub>1</sub> [mm]	h [mm]	d <sub>2</sub> [mm]	A <sub>geo</sub> /V <sub>geo</sub> [mm <sup>-1</sup> ]	h/d <sub>2</sub>	V <sub>geo</sub> /V <sub>overall</sub>	SDF [N]	Ausschuß nach Falltest [Gew.-%]	Abrieb [Gew.-%]	d <sub>p</sub> [g/mL]
A*	5	3	3	2,67	1,0	0,64	11	4,2	1,1	1,71
"C" aus WO 01/68245*	5	3	3	2,67	1,0	0,64	12	n.b.	n.b.	1,72
B*	5	3	3	2,67	1,0	0,64	14	3,2	0,4	1,86
C*	5	3	3	2,67	1,0	0,64	21	n.b.	n.b.	2,00
D	5	3	2,5	2,27	1,2	0,75	11	3,9	1,0	1,58
E*	5	3	2,5	2,27	1,2	0,75	12	n.b.	n.b.	1,64
"B" aus WO 01/68245*	5	3	2,5	2,27	1,2	0,75	12	n.b.	n.b.	1,66
F	5	3	2	2,00	1,5	0,84	11	n.b.	n.b.	1,47
G*	5	3	2	2,00	1,5	0,84	21	0,4	1,2	1,56
"A" aus WO 01/68245*	5	3	2	2,00	1,5	0,84	22	n.b.	n.b.	1,56
H*	5	3	2	2,00	1,5	0,84	31	n.b.	n.b.	1,74
I*	5	3	2	2,00	1,5	0,84	37	0	0,2	1,84
* Vergleichskatalysator n.b.: nicht bestimmt										

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

SDF = Seitendruckfestigkeit d<sub>p</sub> = geometrische Dichte

Tabelle 2:

Übersicht der geometrischen und physikalischen Eigenschaften der hergestellten Katalysatoren

Katalysator	d <sub>1</sub> [mm]	h [mm]	d <sub>2</sub> [mm]	$l(28,5^\circ)/l(26,6^\circ)$	$d \text{ (Wand)} = \frac{(d_1 - d_2)}{2}$ [mm]	$20 - 0,3 \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)}$ [g/mL]	d <sub>p</sub> [g/mL]
A*	5	3	3	1,55	1,0	1,70	1,71
"C" aus WO 01/68245*	5	3	3	n.b.	1,0	1,70	1,72
B*	5	3	3	1,43	1,0	1,70	1,86
C*	5	3	3	1,38	1,0	1,70	2,00
D	5	3	2,5	0,35	1,25	1,625	1,58
E*	5	3	2,5	0,49	1,25	1,625	1,64
"B" aus WO 01/68245*	5	3	2,5	n.b.	1,25	1,625	1,66
F	5	3	2	0,26	1,5	1,55	1,47
G*	5	3	2	0,82	1,5	1,55	1,56
"A" aus WO 01/68245*	5	3	2	n.b.	1,5	1,55	1,56
H*	5	3	2	0,78	1,5	1,55	1,74
I*	5	3	2	0,40	1,5	1,55	1,84

\* Vergleichskatalysator

n.b.: nicht bestimmt

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

d (Wand) = Wandstärke

d<sub>p</sub> = geometrische Dichte

Tabelle 3:  
Ergebnisse der katalytischen Tests

Katalysator / Beispiel	T <sub>SB</sub> [°C]	Umsatz U [%]	Selektivität S [%]	Ausbeute A [%]
A*/1*	400	84,8	63,5	53,8
"C" aus WO 01/68245* / 12*	400	85,0	63,4	53,9
B*/2*	412	84,3	63,3	53,3
C*/3*	417	85,4	61,9	52,9
D/4	393	84,8	68,2	57,8
E*/5*	410	85,1	66,6	56,7
"B" aus WO 01/68245* / 11*	410	85,1	67,3	57,3
F/6	402	85,0	68,0	57,8
G*/7*	412	85,1	65,5	55,2
"A" aus WO 01/68245* / 10*	410	84,9	65,0	55,2
H*/8*	415	85,0	61,7	52,5
I*/9*	415	83,7	60,8	50,8

\* Vergleichskatalysator / Vergleichsbeispiel

Es wurden folgende Abkürzungen verwendet:

T<sub>SB</sub> = Temperatur des Salzbad

#### Patentansprüche

1. Katalysator für die Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen, der eine katalytisch aktive Masse enthaltend Vanadium, Phosphor und Sauerstoff umfasst und eine im Wesentlichen hohlzylinderförmige Struktur mit einem äußeren Durchmesser d<sub>1</sub> und einem Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung d<sub>2</sub> aufweist, **dadurch gekennzeichnet**, dass die hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel eine geometrische Dichte d<sub>p</sub> gemäß der Formel (I)

$$d_p \leq \alpha - \beta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)} \quad (I),$$

in der der Parameter α 2,0 und der Parameter β 0,3 beträgt, aufweisen.

# DE 102 11 447 A 1

2. Katalysator nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (I), in der der Parameter  $\alpha$  1,98 und der Parameter  $\beta$  0,3 bedeuten, aufweisen.

3. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 2, dadurch gekennzeichnet, dass die hohlzylinderförmigen Katalysatorpartikel eine geometrische Dichte  $d_p$  gemäß der Formel (II)

$$d_p \geq \gamma - \delta \cdot \frac{(d_1 - d_2)}{2} \cdot \frac{g}{(mL \cdot mm)} \quad (II),$$

in der der Parameter  $\gamma$  1,3 und der Parameter  $\delta$  0,3 beträgt, aufweisen.

4. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass dieser in Gegenwart von 3,2 Gew.-% Graphit als inneren Standard unter Anwendung von  $CuK\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54 \cdot 10^{-10}$  m) ein Pulver-Röntgenbeugungsdiagramm ergibt, das im  $2\theta$ -Bereich ein Peakhöhenverhältnis des von der Pyrophosphatphase stammenden Peaks bei  $28,5^\circ$  zu dem vom Graphit stammenden Peak bei  $26,6^\circ$  von  $\geq 0,05$  aufweist.

5. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die hohlzylinderförmige Struktur (a) ein Verhältnis der Höhe  $h$  zum Durchmesser der hindurchgehenden Öffnung  $d_2$  von höchstens 1,5 und (b) ein Verhältnis der geometrischen Oberfläche  $A_{geo}$  zum geometrischen Volumen  $V_{geo}$  von mindestens  $2 \text{ mm}^{-1}$  aufweist.

6. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, dass das Verhältnis des geometrischen Volumens  $V_{geo}$  der hohlzylinderförmigen Struktur zum theoretischen Volumen  $V_{overall}$  eines entsprechenden Vollzylinders mit gleicher Höhe  $h$  und gleichem äußeren Durchmesser  $d_1$  höchstens 0,85 beträgt.

7. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass der äußere Durchmesser  $d_1$  3 bis 10 mm, die Höhe  $h$  1 bis 10 mm und der Durchmesser der inneren Öffnung  $d_2$  1 bis 8 mm beträgt.

8. Katalysator nach den Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, dass das Phosphor/Vanadium-Atomverhältnis 0,9 bis 1,5, die mittlere Oxidationsstufe des Vanadiums +3,9 bis +4,4, die BET-Oberfläche 10 bis  $50 \text{ m}^2/\text{g}$ , das Porenvolumen 0,1 bis  $0,5 \text{ ml/g}$  und die Schüttdichte 0,5 bis  $1,5 \text{ kg/l}$  beträgt.

9. Verfahren zur Herstellung von Maleinsäureanhydrid durch heterogenkatalytische Gasphasenoxidation eines Kohlenwasserstoffs mit mindestens vier Kohlenstoffatomen mit Sauerstoff enthaltenden Gasen, dadurch gekennzeichnet, dass man einen Katalysator gemäß den Ansprüchen 1 bis 8 einsetzt.

Hierzu 1 Seite(n) Zeichnungen

- Leerseite -

Abbildung 1: Röntgenbeugungsdiagramm von Katalysator D

